

INK JET RECORDING SHEET

Patent Number: JP11058934
Publication date: 1999-03-02
Inventor(s): TORII NOBUHIRO; MASUDA MASAFUMI; YOSHIDA YASUMINE
Applicant(s): MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Requested Patent: JP11058934
Application Number: JP19970221490 19970818
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00; B05D5/04; B32B27/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent bleeding, and raise resolution by coating or containing wax emulsion being emulsified by a cationic emulsifier and solid at ordinary temperature and a water-soluble polymer having a specific value in the content ratio of a repetition unit expressed by a specific formula.

SOLUTION: Wax emulsion being emulsified by a cationic emulsifier and solid at ordinary temperature, and a water-soluble polymer are coated as main components on the surface of paper-like carrier. Herein, the water-soluble polymer has a repetition unit containing an amidine structure expressed at least by formula I and/or formula II and a repetition unit containing an amino group expressed by formulas III, IV, V as major constituent components, and a content ratio of the repetition unit is in the range of 20-90 mol.%, and a total of the formulas III, IV, V, and VI is in 10-80 mol.%. The water-soluble polymer is manufactured through a hydrolysis of a copolymer having as major constituent components the repetition unit formulas IV, V.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58934

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 0 5 D 5/04

B 0 5 D 5/04

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

F

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-221490

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月18日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 鳥居 宜弘

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 増田 政文

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 吉田 康峰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57) 【要約】

【課題】 滲み防止を図り、印字画像の鮮明性及び耐水性、耐光性更には用途拡大に伴う品質要求に応ずる。

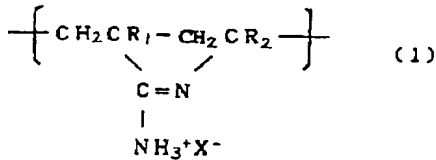
【解決手段】 紙の如き支持体にカチオン性乳化剤で乳化したパラフィンワックスとアミジン構造を有する水溶性高分子を塗工或いは白色顔料中に含有する。

【効果】 印字画像濃度は高く、ドット形状は真円で鮮明性が向上し、更に耐水性、耐光性にも優れる。

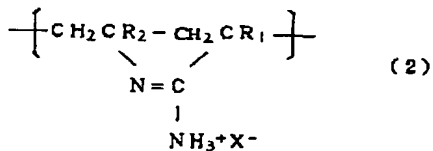
【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙の如き支持体にカチオン性乳化剤で乳化されている常温で固体のワックスエマルジョンと、少なくとも(1)及び/又は(2)で表される繰り返し単位を有し、且つ当該繰り返し単位の含有比率が(1)及び/又は(2)が20～90モル%、(3)(4)(5)及び(6)の合計が10～80モル%である水溶性高分子が塗工されていることを特徴とするインクジェット記録シート。

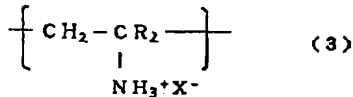
【化1】



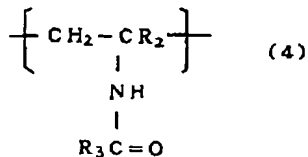
【化2】



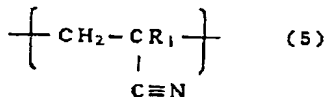
【化3】



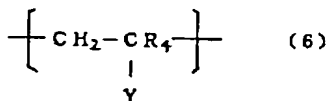
【化4】



【化5】



【化6】



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子又はメチル基を示し、 X^- は無機又は有機の陰イオン、 Y は COOM 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 M は無機又は有機の陽イオンを表す。

【請求項2】 水溶性高分子が、繰り返し単位(4)及

び(5)を主要成分とする共重合体の加水分解反応を通じて製造されるものである請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項3】 紙の如き支持体に白色顔料層を設けて成るインクジェット記録シートにおいて、白色顔料層に該ワックスエマルジョンが含有されていることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項4】 紙の如き支持体に白色顔料層を設けて成るインクジェット記録シートにおいて、白色顔料層に該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子が含有されているインクジェット記録シート。

【請求項5】 該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子の混合比率が、白色顔料100重量部に対して該ワックスエマルジョン0.1～30重量部、該水溶性高分子5～30重量部である請求項4記載のインクジェット記録シート。

【請求項6】 該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子を含有する白色顔料層を両面に設けて成る請求項4記載のインクジェット記録シート。

【請求項7】 該ワックスエマルジョンを含有する白色顔料層上に鏡面層を設けて成るインクジェット記録シート。

【請求項8】 該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子を含有する白色顔料層上に鏡面層を設けて成るインクジェット記録シート。

【請求項9】 該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子を含有する白色顔料層或いはその白色顔料層上に鏡面を設け、更にもう一方の面にラベル用粘着層を順次設けた請求項4、8記載のインクジェット記録シート。

【請求項10】 該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子を含有する白色顔料層或いはその白色顔料層上に鏡面を設け、更にもう一方の面に通常の状態では接着性、粘着性共に示さず、接着剤の塗布面同士を対向させて加圧することにより、剥離可能に接着し得る感圧接着層を順次設けた請求項4、8記載のインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性インクを用いたインクジェット記録方式に使用する記録シートに関し、更に詳細にはドット形状が真円で印字画像の鮮明性に優れ、且つ耐水性、耐光性等にも優れたインクジェット記録シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いこと等のことから近年急速に普及しつつある。インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を飛翔して記録シートに付着させ、記録を行うものであるが、水性インクはインク中に多量の水及び水溶性有機溶剤を含むため、紙の如き記録シート

は、速やかにインクを吸収することが重要であり、更にドットの広がりを抑え、且つドット形状は真円で画像濃度が高く、鮮明性、耐水性、耐光性等に優れた特性をもつインクジェット記録シートが要求され、既に数多く提案されている。

【0003】例えば、紙の如き支持体を使用した上質紙系インクジェット記録シートの具体的な例としては、特開昭52-74340号公報では、透気度及びインク吸収時間を特定範囲にする。特開昭53-49113号公報では、微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂、湿潤強度増強剤、カチオン澱粉及びジシアンジアミド等のカチオン性高分子を含有する。特開昭62-206100号公報では、累積細孔量及び水の動的浸透速度、サイズ度を特定範囲とし、水・アルコール親和性無機顔料、尿素系顔料を含有する。特開平6-92007号公報では、3級アミン又は4級アンモニウム塩基をもつカチオン性高分子で表面処理した白色顔料を含有、中性ロジンを使用して吸水度を特定する。特開平6-183136号公報では、特定量の水不溶性・難溶性無機物をパルプ繊維に担持する。特開平6-219038号公報では、インクの浸透防止剤を含有し、特定の表面固有抵抗、表面pH及びブリストウ試験による吸収係数 $K\alpha$ とする等により要求特性は向上すると記載されているが、ドット形状が真円でなく、又しみやすい或いは剛直度が低く搬送性が劣る等の課題があり十分ではない。

【0004】一方、画像鮮明性に優れるフルカラー用として紙の如き支持体にインク受容層として白色顔料層を設けた塗工紙系インクジェット記録シートの具体的な例としては、特開昭55-144172号公報では、水性インクの着色成分を吸着する白色顔料層。特開昭56-148586号公報では、微粉ケイ酸と非水溶剤可溶性樹脂を白色顔料層とする。特開昭57-120486号公報では、特定の比表面積を有する炭酸カルシウムと結着剤としてヒドロキシエチルセルロースを含有する白色顔料層。特開昭58-134785号公報では、親水性、疎水性構造部分を共に有する重合体及び多孔質無機物を含有する白色顔料層。特開昭60-87089号公報には、特定の吸油量・粒子径の顔料と顔料凝結助剤及び結着剤を含む白色顔料層。特開昭61-125878号公報には、結着剤：アセトアセチル化ポリビニルアルコール、染料定着剤：カチオン性ジシアンジアミド系樹脂及び特定の粒子径をもつ顔料を含有する白色顔料層。特開昭63-49478号公報では、特定の第4級アンモニウム塩型高分子電解質を含むインク受容層。

【0005】而して特開昭64-75281号公報には、アクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウムクロライドを主要モノマーとする共重合体を含む塗工層。特開平2-188287号公報では、微粒子無水シリカ及びカチオン性ポリマーを混合した白色顔料層。特開平3-13376号公報では、白色顔料層中にヒンダード

系化合物とヒンダードアミン系化合物を含有する。特開平4-320877号公報には、アルミナ水和物とカチオン変性ポリビニルアルコールを含有する白色顔料層。特開平6-158596号公報には、特定の吸油量を有する顔料とエステル化澱粉及び非水溶性カチオン性ポリマーを主成分とする白色顔料層。特開平7-61113号公報には、インク受容層がポリビニルアセタール樹脂とカチオン性化合物を含有する。特開平8-230310号公報では、インク受容層が水性樹脂と3級アミン塩及び4級アミン塩を分子内に有する樹脂を含有する等が記載されており、確かにフルカラー印字した画像は鮮やかではあるが、インク吸収性が悪く、インクが溢れ、しみの発生、解像力の低下又は耐水性、耐光性、耐NO_x性、耐オゾン性等の保存性が劣り、実用的には不十分である。

【0006】又、用途拡大に伴い白色顔料塗工層表面が鏡面を有するインクジェット記録シートが提案されており、具体的な例としては特開平6-305237号公報には、水溶性鉛塩を含む白色顔料塗工紙をカチオン性樹脂を含有する再湿潤液で湿潤化後、鏡面仕上げをする。特開平7-89220号公報、同7-149038号公報、同7-195824号公報には、特定のカチオン性樹脂或いはアスコルビン酸を含有する白色顔料層上にエチレン性不飽和結合を有するガラス転移点が40℃以上の重合体を含有する白色顔料塗工紙が湿潤状態にある間に鏡面仕上げをする。特開平7-101142号公報には、特定のコロイド粒子及び合成高分子ラテックスから成る鏡面層、特開平8-230311号公報には、特定分子量のカチオン性物質及び高分子物質を含有する鏡面層等が挙げられるが、印字濃度或いは鏡面光沢が十分ではない。更に紙の如き支持体の両面に塗工層を設けたインクジェット記録シートは、例えば特開昭56-148584号公報に記載されており、代表的な用途は名刺、葉書用がある。紙の如き支持体の片面にインクジェット記録層、もう一方の面にラベル用粘着層を設けたインクジェット記録シートは、例えば特開平4-341885号、同6-191145号、同7-17124号、同7-68924号公報に記載されているが、該記録層の品質及びラベル適合性が不十分であることから改良要望が出されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水性インクを用いたインクジェット記録方式に使用する記録シートのドット形状を真円とすることによりしみ防止、解像度向上を図り、更に印字濃度、耐水性、耐光性に優れ、用途拡大に伴う品質要求にも十分に対応できるインクジェット記録シートを提供することである。

【0008】

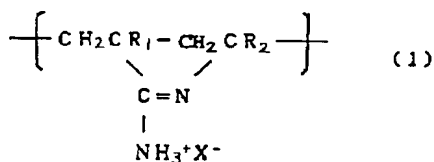
【課題を解決するための手段】本発明者等は広範な研究と実験を鋭意進めた結果、紙の如き支持体の表面或いは

白色顔料層にカチオン性乳化剤で乳化されている常温で固体のワックスエマルジョンと、少なくとも(1)及び/又は(2)で表される繰り返し単位及び(3)で表される繰り返し単位を有し、且つ当繰り返し単位の含有比率が(1)及び/又は(2)が20~90モル%、

(3)(4)(5)及び(6)の合計が10~80モル%である水溶性高分子を塗工或いは含有することにより目的は達成されるという知見をもって本発明に至った。

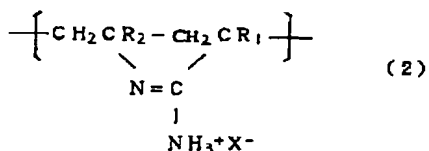
【0009】

【化7】



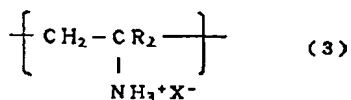
【0010】

【化8】



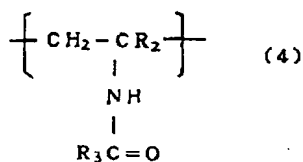
【0011】

【化9】



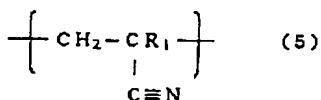
【0012】

【化10】



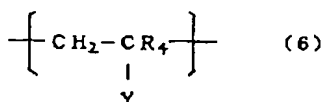
【0013】

【化11】



【0014】

【化12】



【0015】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子又はメチル基を示し、 X^- は無機又は有機の陰イオン、 Y は COOM 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 、 M は無機又は有機の陽イオンを表す。

【0016】第1の発明は、紙の如き支持体の表面にカチオン性乳化剤で乳化されている常温で固体のワックスエマルジョンと該水溶性高分子を主成分として塗工したインクジェット記録シートである。本発明に使用するカチオン性乳化剤としては、例えば具体的にジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、メチルエチルアミノスチレン等が挙げられ、好ましくはジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレートである。

【0017】本発明に使用する常温で固体のワックスとしては、例えば具体的にパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ベトロラタム、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の石油系ワックス若しくは石油化学系合成ワックス；カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ろう等の植物系ワックス；蜜ろう、ラノリン、鯨ろう等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレスン等の鉱物系ワックス；ステアリン酸、ステアリン酸メチルエステル、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸又はその誘導体等が挙げられる。

【0018】本発明に使用する該ワックスを該乳化剤で乳化して微粒子化する方法としては、例えば具体的に溶解したワックスと乳化剤を混合した加温水を少しずつ添加すると、油中水滴型(W/O)の乳化から可溶化の状態になる。可溶化の状態になると界面張力がゼロとなり界面がなくなる。更に可溶化の状態へ該加温水を添加すると、反転して水中油滴型(O/W)、即ち水系の乳化界面が生じ微細なワックス粒子を析出する転相乳化法。又、溶解した該ワックスと加温水との界面に界面張力があることから、その界面面積を小さくしようとする力が働く、該乳化剤を使用して界面張力を下げれば、少ない機械力でも該ワックスは微粒子になる。この界面張力をより一層小さくすれば分散媒の水がもつ分子運動により拡散力が働き、これが界面張力に勝ると自然に乳化していく自然乳化法。更には溶解した該ワックスと該乳化剤を混合した加温水の界面張力が大きくてもこの界面張力以上の機械力を加えれば、水中でワックスを微粒子化することができる。この機械力とは分散効率の大きいホモミキサー、ホモジナイザーであり、これらを使用した機械力式乳化法等が挙げられる。

【0019】本発明に使用する該水溶性高分子は、少なくとも(1)及び/又は(2)で表されるアミジン構造含有繰り返し単位及び(3)(4)(5)で表されるアミノ基含有繰り返し単位を構成成分として有し、且つ該繰り返し単位の含有比率が(1)及び/又は(2)が20~90モル%、(3)(4)(5)及び(6)の合計が10~80モル%の範囲であることが特徴である。又、該共重合体の製造時には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等カルボキシ基を有する単量体又はその金属塩、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体又はその金属塩、N-ビニルイミダゾール、4-(又は2-)ビニルピリジン等のアミノ基含有単量体等を共重合させることもできる。本発明の水溶性高分子の製造方法は特に限定されないが、通常は繰り返し単位(4)及び(5)を主要構成成分とする共重合体を、水又は/及びアルコール溶媒中で強酸又は強塩基の存在下加熱することにより製造される。酸性条件下での製造時の反応過程をより具体的に述べると、まず繰り返し単位(4)の加水分解が進行し繰り返し単位(3)が生成する。この反応条件下、生成した(3)のアミノ基の一部と隣接する(5)のシアノ基とが反応し、(1)及び/又は(2)が形成される。繰り返し単位(3)、(1)及び/又は(2)の生成量及び繰り返し単位(4)、(5)の残存量は反応温度と反応時間の調節により制御することができる。

【0020】該水溶性高分子が繰り返し単位(4)及び(5)を主要構成成分とする共重合体の加水分解反応を通じて製造されたものである請求項1記載のインクジェット記録シートである。

【0021】本発明に使用する該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子の混合比率は、乾燥重量固形分の比率で該ワックス0.1~30重量%、該水溶性高分子5~30重量%である。

【0022】本発明に使用する該ワックスエマルジョン、該水溶性高分子は、紙の如き支持体との結着性及び表面強度向上更には塗工適性向上を図るために澱粉、ポリビニルアルコール等の結着剤をコンベンショナルサイズプレス、ゲートロールサイズプレス又はメタリングブレード方式のサイズプレス、ビルブレード、ショートドエルコート等々の方式で片方の面に0.5~3g/m²(乾燥重量固形分)塗工して上質紙系インクジェット記録シートを得る。更にスーパーカレンダー、ソフトカレンダー等の平滑化装置で処理する。

【0023】次に第2の発明として、紙の如き支持体の表面に設けた白色顔料層中にカチオン性乳化剤で乳化されている常温で固体のワックスエマルジョンを含有したインクジェット記録シートである。本発明に使用するカチオン性乳化剤で乳化されている常温で固体のワックスエマルジョンは、第1の発明と同様に作成されたもので

ある。本発明のインクジェット記録層とする白色顔料層は白色顔料、結着剤等が混合されて成り、白色顔料としては、クレー、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリスチレン等が挙げられ、1種又は2種以上混合して使用される。本発明に使用する該ワックスエマルジョンの白色顔料層への混合比率は、白色顔料100重量部に対して該ワックスエマルジョンを乾燥重量固形分で0.1~30重量部であり、好ましくは1~20重量部である。0.1重量部未満では印字画像の解像度に欠け、30重量部を越えると印字濃度の低下が起こる。

【0024】結着剤としては、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の天然又は半合成高分子類、ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール及びその誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックスが挙げられる。

【0025】本発明では所望により、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ビスベンゾオキサゾリル誘導体、ビススチリルピフェニル誘導体等の蛍光増白剤、脂肪酸石鹼、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の湿潤剤、カセイソーダ、ケイ酸ソーダ、モノエタノールアミン等のpH調整剤、ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチルエステル、アリルメタノールモノ(ポリ)-ヘミフォルマル、メチロール誘導体とイソチアゾリノンの混合物、2-フェニルフェノールナトリウム塩等の防腐剤が適宜添加されて白色顔料層用塗工液と成し、ブレードコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター等の塗工方式で紙の如き支持体表面に塗工量が2~30g/m²(乾燥重量固形分)、好ましくは5~20g/m²となるように塗工・乾燥して白色顔料層を設けてインクジェット記録シートを得る。本発明の白色顔料層は印字画像の鮮明性及び搬送性等の向上を図るためにスーパーカレンダー、ソフトカレンダー等の平滑化装置で処理することが好ましい。

【0026】そして第3の発明として、本発明の該ワックスエマルジョンを含有する白色顔料層中に、更に該水溶性高分子が含有されたインクジェット記録シートであ

る。本発明に使用する該水溶性高分子は、第1の発明と同様に作成されたものである。該水溶性高分子の白色顔料層への混合比率は白色顔料100重量部に対して該水溶性高分子5〜30重量部である。特に好ましくは10〜20重量部である。5重量部未満では水性インクの耐水性が劣り、30重量部を越えると印字画像の鮮明度が低下する。第4の発明として、本発明の該ワックスエマルジョン及び該水溶性高分子を含有する白色顔料層を紙の如き支持体の両面に設けたインクジェット記録シートを得る。

【0027】更に第5、第6の発明として、第2、第3の発明の白色顔料層を設けた上層に鏡面用塗工層を設け、カレンダー処理を施して鏡面仕上げをする。或いは湿潤塗工層を鏡面を有する加熱ドラム面に圧着、乾燥、離型することにより、その鏡面を写し取る方式で鏡面を有するインクジェット記録シートである。本発明に使用する鏡面用白色顔料としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベイマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、スチレン系又はアクリル系プラスチックビグメント等が挙げられ、1種又は2種以上混合使用されるが、特に好ましくはコロイダルシリカ、コロイダルアルミナである。

【0028】本発明に使用する鏡面用白色顔料の結着剤としては、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール又はその誘導体、ポリビニルピロリドン、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基変性重合体ラテックスが挙げられる。

【0029】本発明では所望により、鏡面用塗工層は白色顔料層と同様の蛍光増白剤、湿潤剤が適宜添加されて、鏡面用塗工液と成し、ブレードコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター等の塗工方式で紙の如き支持体に塗工された白色顔料層上に塗工量が1〜30 g/m²（乾燥重量固形分）、好ましくは3〜20 g/m²となるように塗工・乾燥した後、塗工面を加熱されたスーパーカレンダーのチルドロール処理を施し、鏡面を有

するインクジェット記録シートを得る。

【0030】第7、第8の発明として、第3、第6の白色顔料層或いは鏡面層を設けた紙の如き支持体のもう一方の面にラベル用粘着層を設けたインクジェット記録シートである。本発明に係わる粘着層は、剥離紙の剥離剤塗工面に粘着剤を設け、粘着剤面と白色顔料層或いは鏡面層を設けた紙の如き支持体のもう一方の面を重ねて、プレスロール等で圧着する方法が一般的に行われるが、紙の如き支持体に粘着剤を塗布して剥離紙と貼り合わせることもできる。粘着剤にはゴム系又はアクリル樹脂系の粘着剤を使用する。ゴム系の主原料は天然ゴムであり、ロジン系樹脂や可塑剤等が混合され、一般的にはノルマルヘキサンを溶媒として塗布する。アクリル樹脂系の主原料は2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリル酸、β-ヒドロキシエチルアクリレート等のモノマーを酢酸エチル、トルエン等の有機溶剤中で重合或いは界面活性剤を使用して水中で乳化重合により製造したエマルジョンを使用する。

【0031】又、粘着剤の耐燃性や耐溶剤性等の物性を向上させるために、該原料にイソシアネート系、メラミン系、金属キレート系等の架橋剤を使用して架橋反応させるか、或いはシリカ、カオリン、酸化亜鉛等の白色顔料、結着剤、石油系樹脂、各種パラフィンワックス、脂肪酸又はその誘導体、高級アルコール類、シリコン類、更に所望により帯電防止剤、酸化防止剤を適宜混合して粘着剤用塗工液と成し、ブレードコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーターの他、スロットノズル、スロットダイ、ロータリースクリーンプリンター、ホットメルトホイール、スパイラルスプレー等の塗工方式で白色顔料層或いは鏡面層を設けたもう一方の面或いはシリコン樹脂を塗工した上質紙、クラフト紙、グラシン紙、プラスチックフィルム等の剥離紙のシリコン樹脂層上に8〜30 g/m²（乾燥重量固形分）となるように塗工・乾燥した後、プレスロールで貼り合わせてラベル用粘着層を有するインクジェット記録シートを得る。

【0032】更には第9、第10の発明として、第3、第6の白色顔料層或いは鏡面層を設けた紙の如き支持体のもう一方の面に通常の状態では接着性、粘着性共に示さず、接着剤の塗工面同士を対向させて加圧することにより、剥離可能に接着し得る感圧接着層を設けたインクジェット記録シートである。本発明に使用する感圧接着剤は、剥離可能な感圧接着剤と剥離不能な感圧接着剤に分けられるが、これらの接着性の制御は配合上からも塗工量の制御からも可能である。これらの感圧接着剤に使用するベースポリマーとしては、天然ゴム、変性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の合成ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重

合体樹脂、アクリル酸エステル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の溶液或いはエマルジョンであり、特に好ましくはアクリル酸エステル樹脂である。本発明では接着性を制御するため、シリカ、カオリン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、澱粉粒子等を混合する。

【0033】本発明に使用する感圧接着剤には、粘着付与剤としてロジン系樹脂及びその誘導体、テルペン系樹脂、クマロインデン系樹脂、キシレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、石油系樹脂等を接着性、耐ブロッキング性、耐燃性を損なわない範囲で混合する。又、剥離性を制御するためにパラフィンワックス、脂肪酸又はその誘導体、高級アルコール類、金属石鹸類、シリコーン樹脂類等の離型剤を使用する。更に所望により、帯電防止剤、増粘剤、紫外線吸収剤等を適宜混合して、感圧接着

剤用塗工液と成し、エアークリーフコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター等の塗工方式で白色顔料層或いは鏡面層を設けたもう一方の面に塗工量が3～20 g/m²（乾燥重量固形分）、好ましくは5～10 g/m²となるように塗工・乾燥し、感圧接着性を有するインクジェット記録シートを得る。本発明のインクジェット記録シートは、紙以外に紙の両面をポリオレフィン系樹脂で被覆した合成樹脂被覆紙、フィルム等の支持体に塗工しても本発明の目的は達成される。

【0034】

【実施例】以下、最も代表的な実施例により本発明の好適態様とその優れた効果を具体的に説明する。尚、以下の部はすべて重量部であり、%はすべて重量%である。

【0035】

実施例1～実施例5

〔紙支持体の作成〕

LBKP	80部
NBKP	20部
タルク	5部
ロジンエマルジョンサイズ	0.5部
(ディックハーキュレス製：ニューホー100)	
硫酸バンド	3部
両性澱粉	0.5部

(王子ナショナル製：Cat o 3210) 上記配合の1%スラリーをTAPPIスタンダードマシンで抄造し、得られた湿紙を5 Kg/cm²でプレスし、次いで90

℃で2分間乾燥し、坪量80 g/m²の紙支持体を作成した。

【0036】

〔25%パラフィンワックスエマルジョン(A)の作成〕

パラフィンワックス(融点48℃)	25部
ジメチルアミノエチルアクリレート	10部
イソプロピルアルコール	2部
ブチルセロソルブ	3部
水	60部

上記配合を全量容器に入れて加熱し、温度80～90℃の範囲内でホモジナイザーにより高速攪拌して平均粒子径が0.1～0.3 μmとなるように乳化後、室温まで冷却してカチオン性乳化剤による25%パラフィンワッ

クスエマルジョン(A)を作成した。

【0037】

【表1】

作成例	仕込み単量体(モル%)				重合体			
					繰返し単位(モル%)			
重合体No.	1) AN	2) NVF	3) AAC	4) HCl当量	(1)+(2)	(3)	(4)	(5)
1	50	50	0	1.0	28	13	24	34
2	50	50	0	1.5	62	15	3	15
3	50	50	0	1.0	26	15	2	36
4	48	48	4	1.5	58	11	7	16
5	45	45	10	1.5	60	9	6	14

1) AN：アクリロニトリル 2) NVF：N-ビニルホルムアミド
3) AAC：アクリル酸 4) N-ビニルホルムアミドに対する塩酸の当量

【0038】攪拌機、窒素導入管、コンデンサーを備え

た反応装置に表1に示すような組成で単量体20 g、脱

塩水130gを仕込んだ。窒素ガス気流中下、60℃に昇温後30分保持した後、2,2'-アゾビスアミジノプロパン2塩酸塩の10%水溶液0.2gを添加し、攪拌下60℃で4時間保持、水中に重合体が析出した懸濁物を得た。尚、重合度調節のため連鎖移動剤として2-メルカプトエタノールを重合体No. 1、No. 2では単量体0.8%、No. 3、No. 4、No. 5では

〔上質紙系インクジェット記録シートの作成〕

25%パラフィンワックスエマルジョン(A)

30%重合体No. 1水溶液

10%ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-117)水溶液

水

上記配合をインクジェット記録紙用塗工液と成し、ゲートロールサイズプレスで坪量80g/m²紙支持体のオモテ面に塗工量が2g/m²(乾燥重量固形分)となるように塗工・乾燥した後、スーパーカレンダー処理して上質紙系インクジェット記録シートを得て実施例1とした。実施例1の重合体No. 1を重合体No. 2に同量置き換えた以外は同様の方法で上質紙系インクジェット記録シートを得て実施例2とし、以下、同様の方法で重合体No. 3(実施例3)、重合体No. 4(実施例4)、重合体No. 5(実施例5)の上質紙系インクジェット記録シートを得た。

【0040】実施例6

〔塗工紙系インクジェット記録シートの作成〕40%ポリアクリル酸ナトリウム(東亜合成化学工業(株)製:T-40)水溶液1.25部を混合した水430部に合成非晶質シリカ(徳山曹達(株)製:ファインシールX-37B)100部を攪拌しながら徐々に添加・分散後、10%ポリビニルアルコール(クラレ(株)製:PVA-117)水溶液300部、25%パラフィンワックスエマルジョン(A)40部を順次・添加して白色顔料層用塗工液と成し、エアナイフコーターで実施例1で抄造した坪量80g/m²紙支持体のオモテ面に塗工量が8g/m²(乾燥重量固形分)となるように塗工・乾燥して白色顔料層を設けた後、スーパーカレンダー処理して塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0041】実施例7

〔塗工紙系インクジェット記録シートの作成〕実施例6に30%重合体No. 1水溶液60部を添加して白色顔料層用塗工液とした以外は同様の方法で塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0042】実施例8

〔両面インクジェット記録シートの作成〕実施例7の白色顔料層用塗工液を実施例1で抄造した坪量80g/m²紙支持体のオモテ面、次いでウラ面にエアナイフコーターで塗工量が8g/m²(乾燥重量固形分)となるように順次塗工・乾燥して白色顔料層を設けた後、スーパーカレンダー処理して両面塗工インクジェット記録シ

0.2%重合時に添加した。該懸濁物に重合体中のホルミル基に対して表1に示す当量の塩酸を添加して攪拌しながら90℃で4時間保持し重合体をアミジン化した。得られた重合体の溶液をアセトン中に添加し、析出せしめ、これを乾燥して固体状重合体No. 1~No. 5を作成した。

【0039】

8部

20部

20部

52部

ートを得た。

【0043】実施例9

〔鏡面インクジェット記録シートの作成〕実施例6の白色顔料層用塗工液を実施例1で抄造した坪量80g/m²紙支持体のオモテ面にエアナイフコーターで塗工量が12g/m²(乾燥重量固形分)となるように塗工・乾燥して白色顔料層を設けて鏡面下塗り層とした。次いで20%コロイダルシリカ(日産化学(株)製:スノーテックス-20、粒子径20μm)500部と50%スチレンブタジエン共重合体(日本合成ゴム(株)製:0693)ラテックス10部を混合して鏡面用塗工液としてエアナイフコーターで該下塗り層上に塗工量が5g/m²(乾燥重量固形分)となるように塗工・乾燥した後、この塗工面を表面温度50℃のスーパーカレンダーチルド面(線圧100kg/cm)処理して鏡面インクジェット記録シートを得た。

【0044】実施例10

〔鏡面インクジェット記録シートの作成〕実施例9の白色顔料層用塗工液を実施例7の白色顔料層用塗工液とした以外は同様の方法で鏡面インクジェット記録シートを得た。

【0045】実施例11

〔ラベル用粘着層を有する上質紙系インクジェット記録シートの作成〕実施例1の上質紙系インクジェット記録をラベル用粘着層用の上質紙系インクジェット記録シートとした。ついでグラシン紙に30%シリコーンポリマー(東芝シリコーン(株)製:TPR6700)溶液をグラビアコーターで塗工量が1.0g/m²(乾燥重量固形分)となるように塗工・乾燥した後、該シリコーン塗工層上に粘着剤である60%ポリアクリル酸エステル重合体(大日本インキ化学工業(株)製:VONCOAT PS-378)エマルジョンをグラビアコーターで塗工量が20g/m²(乾燥重量固形分)となるように塗工・乾燥し、該粘着層と該ラベル用インクジェット記録シートのウラ面とをプレスロールで貼り合わせてラベル用粘着層を有する上質紙系インクジェット記録シートを得た。

【0046】実施例12

〔ラベル用粘着層を有する塗工紙系インクジェット記録シートの作成〕実施例7の塗工紙系インクジェット記録シートをラベル用粘着層用の塗工紙系インクジェット記録シートとした以外は実施例11と同様の方法でラベル用粘着層を有する塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0047】実施例13

〔ラベル用粘着層を有する鏡面インクジェット記録シートの作成〕実施例10の鏡面インクジェット記録シートをラベル用粘着層用の鏡面インクジェット記録シートとした以外は実施例11と同様の方法でラベル用粘着層を有する鏡面インクジェット記録シートを得た。

【0048】実施例14

〔感圧接着層を有する上質紙系インクジェット記録シートの作成〕実施例1の上質紙系インクジェット記録シートを感圧接着層用の上質紙系インクジェット記録シートとした。次いで水250部を攪拌しながら合成非晶質シリカ（日本シリカ工業（株）製：ニップシールE-200）40部、平均粒子径10 μ mの小麦澱粉45部を順次・分散した後、53%カルボキシ変性アクリル酸エステル重合体（日本合成ゴム（株）製：AE924）エマルジョン130部を混合して感圧接着層用塗工液と成し、該上質紙系インクジェット記録シートのウラ面にエアナイフコーターで塗工量が10g/m²（乾燥重量固形分）となるように塗工・乾燥して感圧接着層を有する上質紙系インクジェット記録シートを得た。

比較例3

〔25%パラフィンワックスエマルジョン（B）の作成〕

パラフィンワックス（融点48℃）
ステアリン酸
モノエタノールアミン
水

25部
2部
1部
72部

上記配合を実施例1と同様の方法で乳化して25%パラフィンワックスエマルジョン（B）を作成した。

〔塗工紙系インクジェット紙の作成〕実施例6の25%パラフィンワックスエマルジョン（A）を25%パラフィンワックスエマルジョン（B）に同量置き換えて白色顔料層用塗工液と成した以外は同様の方法で塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0054】比較例4

〔塗工紙系インクジェット記録シートの作成〕比較例3に30%ジメチルアミノプロピルアクリルアミド水溶液60部を添加して白色顔料層用塗工液と成した以外は同様の方法で塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0055】比較例5

〔鏡面インクジェット記録シートの作成〕比較例4の白色顔料層用塗工液を実施例1で抄造した坪量80g/m²紙支持体のオモテ面にエアナイフコーターで塗工量が12g/m²（乾燥重量固形分）となるように塗工・

【0049】実施例15

〔感圧接着層を有する塗工紙系インクジェット記録シートの作成〕実施例7の塗工紙系インクジェット記録シートを感圧接着層用の塗工紙系インクジェット記録シートとした以外は実施例14と同様の方法で感圧接着層を有する塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0050】実施例16

〔感圧接着層を有する鏡面インクジェット記録シートの作成〕実施例10の鏡面インクジェット記録シートを感圧接着層用の鏡面インクジェット記録シートとした以外は実施例14と同様の方法で感圧接着層を有する鏡面インクジェット記録シートを得た。

【0051】比較例1

〔上質紙系インクジェット記録シートの作成〕8%酸化澱粉（日本食品加工（株）製：MS3800）水溶液をゲートロールサイズプレスで実施例1の坪量80g/m²紙支持体のオモテ面に塗工量が2g/m²（乾燥重量固形分）となるように塗工・乾燥した後、スーパーカレンダー処理して上質紙系インクジェット記録シートを得た。

【0052】比較例2

〔塗工紙系インクジェット記録シートの作成〕実施例6の25%パラフィンワックスエマルジョン（A）40部を除いて白色顔料層用塗工液と成した以外は同様の方法で塗工紙系インクジェット記録シートを得た。

【0053】

乾燥して白色顔料層を設けて鏡面下塗り層とした以外は実施例9と同様の方法で鏡面インクジェット記録シートを得た。

【0056】評価方法

〔インクジェット記録シートの印字濃度〕キャノン（株）製インクジェットプリンターBJC420Jで印字したブラック単色ベタ画像部の光学濃度をマクス濃度計RD918で測定した。数値は大きい方が濃度は高く優れていることを示す。

〔インクジェット記録シートの印字画像の鮮明性〕キャノン（株）製インクジェットプリンターBJC420Jで印字したブラック、シアン、マゼンタ、イエローのベタ画像部の鮮やかさを目視判定した。◎印は非常に優れる。○印は優れる。△印は標準。×印は劣る。

〔インクジェット記録シートの耐水性〕エプソン（株）製インクジェットプリンターMJ5000Cで印字したシアン、マゼンタのベタ画像境界部を水中に5分間浸漬

・自然乾燥後、その境界部の滲み具合を目視判定した。○印は滲みは殆どない。△印は少し滲んでいる。×印は滲みがひどい。

【0057】〔インクジェット記録シートの耐光性〕エプソン（株）製インクジェットプリンターMJ700V2Cで印字したマゼンタのベタ画像部をΦ5000Lx蛍光灯120時間照射後、そのベタ画像部の光学濃度をマクベス濃度計RD918で測定し、下記式により耐光性（％）を求めた。

照射後の光学濃度

耐光性（％）＝ $\frac{\text{照射後の光学濃度}}{\text{照射前の光学濃度}}$

照射前の光学濃度

〔鏡面インクジェット記録シートの光沢度〕JIS Z

	ブラック 印字濃度	鮮明性	耐水性 %	耐光性 %	光沢度 %
実施例 1	1. 2 7	△	○	81. 3	—
2	1. 2 8	△	○	79. 8	—
3	1. 2 7	△	○	79. 8	—
4	1. 2 8	△	○	83. 8	—
5	1. 2 9	△	○	77. 9	—
6	1. 7 2	○	△	72. 3	—
7	1. 7 4	◎	○	79. 1	—
8	オモテ 1. 7 4	◎	○	80. 9	—
	ウラ 1. 7 5	◎	○	73. 4	—
9	1. 6 9	○	△	81. 4	64. 5
10	1. 7 1	◎	○	80. 2	68. 5
11	1. 2 6	△	○	79. 6	—
12	1. 7 3	◎	○	78. 6	—
13	1. 7 0	◎	○	79. 7	68. 2
14	1. 2 6	△	○	79. 3	—
15	1. 7 3	◎	○	79. 1	—
16	1. 7 0	◎	○	78. 9	68. 2
比較例 1	1. 1 8	×	×	60. 3	—
2	1. 5 9	△	×	65. 6	—
3	1. 6 5	△	△	67. 5	—
4	1. 6 8	△	△	69. 8	—
5	1. 5 8	△	△	70. 0	55. 0

【0060】

【発明の効果】本発明から明かなように、紙の如き支持体に該ワックスエマルジョンと該水溶性高分子を塗工或いは白色顔料層中に含有することにより、印字画像の濃度及び鮮明性更には耐水性、耐光性等に優れ、その優れ

8741に基づき、白紙部の75℃鏡面光沢度を光沢計（日本電色工業（株）製VGS1001DP）で測定した。数値は大きい方が優れている。

【0058】以上の評価結果をまとめて表2に示した。

【0059】

【表2】

た効果は上質紙系、塗工紙系インクジェット記録シート以外の用途拡大に伴い、両面に白色顔料層を設けた両面インクジェット記録シート、白色顔料層を下塗り層とした鏡面インクジェット記録シート、更にはラベル用、感圧接着用インクジェット記録シートにも応用できた。